UEBER
DIPHENYLAMIN-AETHYLIDEN-PHOSPHONSÄURE.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER

PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT FREIBURG I. B.

VON

ERNST BURSCHELL

AUS SPEYER AM RHEIN.

ACAD. LIGD. BAD. BIBL.

FREIBURG I B.

BUCHDRUCKEREI VON CHR. STRÖCKER

1887.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550827_0152

UEBER
DIPHENYLAMIN-AETHYLIDEN-PHOSPHONSÄURE.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der

philosophischen Doctorwürde

vorgelegt der

Hohen Philosophischen Facultät

der

Universität Freiburg i. B.

von

Ernst Burschell

aus Speyer am Rhein.

Freiburg i. B.
Buchdruckerei von Chr. Ströcker
1887.

SEINEN

TEUREN ELTERN

IN

LIEBE UND DANKBARKEIT

GEWIDMET

VOM

VERFASSER.

Bei Versuchen über die Darstellung von Basen aus Säureamiden mittels Phosphorpentachlorid erhielt O. Wallach[1] als Nebenprodukte phosphorhaltige Körper, in denen er die Gruppe $POCl_2$ vermutete, ohne sich jedoch eingehender mit deren Studium zu beschäftigen.

Bei ähnlichen Untersuchungen mit substituirten Säureamiden beobachtete Herr Prof. Claus[2], dass beim Behandeln von Acetyldiphenylamin mit Phosphorpentachlorid unter allen Umständen als Nebenprodukt ein phosphor- und chlor-haltiger Körper von sauren Eigenschaften entsteht, ja dass sich die Reaktion auch so leiten lässt, dass derselbe in hervorragender Menge gebildet wird. Durch spätere Arbeiten wurde für diesen Körper die Formel einer Diphenylamin-chloraethenyl-Phosphonsäure aufgestellt und bewiesen[3].

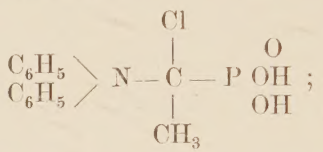
---

[1] B. VIII. 303.

[2] B. XIV. 2365.

[3] B. XIV 2374 u. Gerr, Freibrg. Dissertat. 1882.

Es kommt der interessanten Verbindung daher folgende Struktur zu:



und sie leitet sich demgemäss von der dreibasischen Phosphorsäure derart ab, dass eine Hydroxylgruppe derselben durch einen organischen Rest vertreten ist: Unsere Verbindung gehört also in die von A. W. Hofmann[1] zuerst entdeckte Körperklasse der Phosphonsäuren.

Hofmann erhielt diese Körper durch Oxydation der Phosphine mit rauchender Salpetersäure und nannte sie deshalb Phosphinsäuren: Dieser Name deutet jedoch einseitigerweise nur diese eine Bildungsweise an, ohne ein Ausdruck zu sein für ihre chemische Zusammensetzung. Besser wird man sie daher nach dem Vorschlag des Herrn Prof. Claus Phosphonsäuren nennen, da in diesem Namen die Analogie mit den Sulfonsäuren zum richtigen Ausdruck gebracht wird.

Die oben erwähnten, von O. Wallach beobachteten Phosphorverbindungen stehen in engstem Zusammenhang mit den Phosphonsäuren. Sie reagieren mit Wasser so, dass Salzsäure abgespaltet und eine Phosphonsäure gebildet wird.

---

[1] B. V. 104.

Auch von andern Forschern wurden Verbindungen, welche in diese Körperklasse gehören, beobachtet.

So erhielt Michaelis[1] beim Behandeln von Toluol mit Phosphortrichlorid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid einen Körper, welchen er als Toluylphosphorchlorür bezeichnet. Aus diesem wird durch Behandeln mit Wasser eine Phosphonsäure von der Formel:

$$C_6H_4 \begin{cases} CH_3 \\ PO_3H_2 \end{cases}$$

gebildet.

Eine andere Phosphonsäure erhielt Michaelis[2] aus einem durch Einwirkung von Phosphortrichlorid und Aluminiumchlorid auf Aceton entstehenden Produkt, dem Diacetonphosphorchlorür

$$C_6H_{10}O_2PCl,$$

welches beim Behandeln mit Wasser in eine phosphorhaltige Säure, die Diacetonphosphonsäure:

$$C_6H_{13}PO_4 + H_2O$$

übergeht.

In jüngster Zeit studierten Michaelis und Weller[3] die Einwirkung von Phosphortrichlorid auf m.-Xylol und fanden dabei zwei isomere Xylylphosphorchlorüre, welche bei weiterer Verarbeitung zwei isomere Xylylphosphonsäuren ergaben.

---

[1] B. XII. 1009.

[2] B. XVIII. 898.

[3] B. XX. 1718.

Endlich führt G. Fossek[1] an, dass bei der Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Aldehyde Körper entstehen, welche als Oxyphosphonsäuren zu bezeichnen wären.

Aus denselben erhielt er durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid Säurechloride, welche 3 Atome Chlor enthalten und welche beim Behandeln mit Wasser chlorhaltige Säuren lieferen, die in naher Beziehung stehen würden zu der von Herrn Prof. Claus erhaltenen Diphenylaminchloraethenylphosphonsäure.

Es schien von Interesse, das Verhalten dieser Säure gegen nascierenden Wasserstoff, in Bezug auf einen eventuellen Austausch des Chloratoms durch Wasserstoff, zu studieren, was ja auch Fossek versuchte, ohne jedoch zu einem Resultat zu gelangen.

Ich übernahm es gerne auf gütige Veranlassung des Herrn Prof. Claus, diese Arbeiten anzustellen.

---

[1] M. V. 627 und M. VI. 29.

Ehe ich mit der Beschreibung meiner eigentlichen Untersuchungen beginne, möge es mir gestattet sein, einige Worte anzufügen über die Darstellung des Acetyldiphenylamin.

Dieser Körper wurde von Merz und Weith[1] zuerst dargestellt, und zwar durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Diphenylamin in Benzollösung. Dieselben erhielten es gelb gefärbt und waren genötigt, es durch wiederholte Umkrystallisation zu reinigen. Die Krystalle zeigten einen Schmelzpunkt von 99,5° C.

Später wurde von Willm und Girard[2] der Schmelzpunkt zu 175° C. angegeben; was jedoch entschieden auf einem Irrthum beruht, denn der Schmelzpunkt des reinen Acetyldiphenylamin liegt nach den Untersuchungen von Claus und Michel bei 103° C. (uncorr.)

Bei seiner Untersuchung über die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Acetyldiphenylamin beschäftigte sich auch Michel[3] mit Auffindung einer

[1] B. V. 284 u. B. VI. 1511.

[2] B. VIII. 1196.

[3] Freiburger Dissert. 1881.

brauchbaren Darstellungsmethode und bezeichnet die, an gegebener Stelle näher beschriebene, aus Diphenylamin und Essigsäureanhydrid als die vorteilhafteste Gewinnungsart.

Wenn dieselbe auch viel praktischer ist, als die von Merz und Weith[1] angegebene, so verursacht die Krystallisation aus der Reaktionsmasse doch grosse Unannehmlichkeiten durch die auftretenden Essigsäuredämpfe und es krystallisiert auch nie die ganze Menge des gebildeten Acetyldiphenylamin aus. Eine grosse Menge desselben bleibt in einer braunen Schmiere zurückgehalten.

Da ich mir bei meinen Untersuchungen grosse Mengen Acetyldiphenylamin darstellen musste, so wäre mir auf diese Weise bedeutender Verlust erwachsen. Ich versuchte deshalb, das, nur aus gebildetem Acetyldiphenylamin, Essigsäure und eventuellen harzartigen Massen bestehende Reaktionsprodukt von vornherein von der Essigsäure zu befreien und zwar durch Behandeln mit Wasser.

Giesst man das Reaktionsgemisch in dünnem Strahle in möglichst kaltes Wasser, so bildet sich am Boden des Gefässes eine feste Masse, während das Wasser fast alle Essigsäure enthält. Durch wiederholtes Waschen lässt sie sich fast vollständig entfernen.

Die körnig erstarrte Masse wird alsdann in

---

[1] B. VI. 1511.

wenig Alkohol (95 %) unter Erwärmen gelöst und nun krystallisiert beim Erkalten das Acetyldiphenylamin in grossen Krystallen aus.

Von anhaftender Schmiere werden dieselben nicht durch Trocknen, sondern durch Uebergiessen mit ganz geringen Mengen Aether (0,728 sp. G.) befreit. Das Acetyldiphenylamin löst sich in Aether ziemlich schwer, die Schmieren dagegen werden von demselben mit grösster Leichtigkeit aufgenommen.

Schon nach dieser ersten Krystallisation zeigen die Krystalle den von Michel angegebenen Schmelzpunkt von 103° C.

Mittels dieser, hier geschilderten Darstellungsmethode erzielte ich oft eine Ausbeute von 95 % und halte ich sie daher für sehr geeignet, grössere Mengen Acetyldiphenylamin darzustellen.

Die Diphenylaminchloraethenylphosphonsäure stellte ich mir nach der von Gerr[1] angegebenen Methode dar, welche bei vorsichtiger Leitung des Prozesses und einiger Uebung sehr gute Ausbeute liefert, so dass ich diesbezüglich nichts hinzu zu fügen habe.

---

[1] Freiburg. Diss. 1882.

Darstellung der Diphenylamin-aethyliden-phosphonsäure.

Während die von Fossek näher untersuchten fetten Chlor-Phosphonsäuren die Eigenschaft haben, ihr Chlor-Atom erst bei Anwendung stärkster Reduktionsmittel, wie rauchende Jodwasserstoffsäure, durch Wasserstoff ersetzen zu lassen, zeigte es sich bei Untersuchung der Diphenylaminchloraethenylphosphonsäure, dass diese schon bei Behandeln mit Natriumamalgam in eine chlorfreie Phosphonsäure übergeht:

Diese Ueberführung wird am besten in folgender Weise bewirkt:

In einem Kolben von etwa $1^1/_2$ Liter Inhalt werden 20 gr. der Chlorphosphonsäure in wenig Alkohol gelöst, dem man dann nahezu 1 Liter Wasser zufügt.

In diese Lösung trägt man 400 gr. Natriumamalgam (3—4 % Na enthaltend) in 4 Portionen von je 100 gr. ein.

Durch gelindes Erwärmen auf dem Wasserbade erhält man den Kolben stets bei starker Handwärme und vermeidet dadurch die Ausscheidung einer krystallinischen Masse, welche stets eintritt, sowie die Flüssigkeit stark alkalisch geworden ist.

Im Anfang geht die Wasserstoff-Entwicklung ziemlich lebhaft vor sich, später jedoch wird dieselbe allmählich immer träger, da durch das ausgeschiedene Quecksilber das neu eingetragene Natriumamalgam bedeutend verdünnt wird: Man thut deshalb gut, sobald die ersten 200 gr. Natriumamalgam verbraucht sind, die Flüssigkeit vom Quecksilber in einen neuen Kolben abzugiessen, und dann erst die letzten Portionen Amalgam zu zu fügen.

Hat die Wasserstoff-Entwicklung aufgehört, so filtriert man die heisse Flüssigkeit: Beim Erkalten scheiden sich seideglänzende, weisse Krystallblättchen aus, welche von anhaftender Natronlauge durch Waschen mit 95 $^0/_0$igem oder besser mit absolutem Alkohol befreit werden.

Diese Krystalle sind das neutrale Natriumsalz der entchlorten Säure.

Durch Zersetzen des Salzes mit Mineralsäuren und Ausziehen mit Aether lässt sich die Säure nicht abscheiden, da dieselbe in Aether unlöslich ist.

Man stellt sie am bequemsten über das Bleisalz folgendermassen dar: Der klaren Lösung des Natriumsalzes fügt man eine Lösung von neutralem essigsaurem Blei in möglichst geringem Ueberschuss zu. Es fällt das Bleisalz der Phosphonsäure als weisser, amorpher Niederschlag aus. Dasselbe wird wiederholt mit Wasser ausgewaschen, sodann in Wasser verteilt und unter Erwärmen durch Einleiten von Schwefelwasserstoff zerlegt. Filtriert man dann vom gebildeten Schwefelblei ab und dampft die Lösung ein, so krystallisiert beim Erkalten die Säure in büschelförmigen Aggregaten aus.

Hat man geringe Flüssigkeitsmengen, so sind die Krystalle oft von anhaftendem Schwefelblei bräunlich gefärbt: Dies lässt sich vermeiden durch Verdünnen und entsprechend längeres Eindampfen der Lösung, wobei sich das Schwefelblei zusammenballt, so dass es durch nochmalige Filtration entfernt werden kann.

Durch wiederholtes Umkrystallisieren erhält man die Säure in sehr schönen, weissen, seideglänzenden Krystallen, welche wasserfrei sind und welche bei 183° C. (uncorr.) schmelzen.

Elementaranalyse:

0,1454 gr. Substanz ergaben:

0,3213 gr. CO_2, entsprechend 0,0876 gr. C — oder 60,25 % C;

und 0,0763 gr. H_2O, entsprechend 0,00848 gr. H=5,83.

Für die Formel:

$$C_{14}H_{16}NPO_3$$

wird berechnet:	Gefunden wurde:
60,65 % C	60,25 % C
5,77 % H	5,83 % H.

Die Säure ist äusserst schwer verbrennlich; und wurde diese Analyse im offenen Rohr im Sauerstoffstrom ausgeführt, wobei zur Substanz in das Schiffchen noch chromsaures Blei gefügt werden musste.

In kaltem Wasser schwer löslich, löst sie sich in heissem Wasser ziemlich leicht auf: Auch von Alkohol wird sie in ziemlicher Menge aufgenommen und krystallisiert daraus in prismenartigen Krystallen.

Ihre Lösungen röten Lackmus intensiv.

Beim Kochen mit Wasser erweist sie sich als sehr beständig. Mit conc. Aetznatronlösung

erhitzt, zersetzt sie sich jedoch, besonders bei Gegenwart von Alkohol unter Regeneration von Diphenylamin und Bildung von phosphorsaurem Natrium, welches mir gelang, in der Mutterlauge nachzuweisen.

Beim Erhitzen im Trockenschrank verliert sie bei 140° C. noch nichts an Gewicht: sie geht also nicht wie die entsprechende Chlor-Phosphonsäure in ein Anhydrid über. Bei 145—150° C. zersetzt sie sich bei Luftzutritt unter Zurücklassung einer grünen, harzartigen Masse.

Ester vermag die Säure nicht, oder wenigstens nicht leicht nach der gewöhnlichen Methode zu bilden, wie aus folgendem Versuch hervorgeht: In eine Lösung der Säure in Alkohol wurde 4 Stunden lang trockenes Salzsäuregas geleitet und dann die Flüssigkeit in Wasser gegossen. Es bildete sich eine weisse Trübung, welche durch fleissiges Umrühren zum Zusammenballen und Absetzen gebracht werden konnte.

Die ausgeschiedene Substanz zeigte jedoch wieder den bei 183° C. liegenden Schmelzpunkt der Säure.

Oxydation der Säure mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung.

Zu ca. 3 gr. der Säure, die in einem Liter Wasser gelöst waren, fügte ich, nachdem die Flüssigkeit alkalisch gemacht worden, die zur Oxydation der Methylgruppe berechnete Menge Kaliumpermanganat.

Nach wochenlangem Stehen in der Kälte hatte kaum eine Einwirkung stattgefunden; ich erhitzte daher denselben auf dem Wasserbade bis zu 60—70° C. und nun fand langsame Oxydation statt, doch war erst nach einigen Wochen vollständige Entfärbung eingetreten.

Nach dem Filtrieren wurde die Flüssigkeit mit Essigsäure neutralisiert und zur Trockne verdampft.

Der dabei erhaltene Salzrückstand wurde mit absolutem Alkohol extrahiert, wodurch das essigsaure Kalium entfernt wurde, und der ungelöst gebliebene Teil wurde darauf in Wasser gelöst und

mit Bleiacetat versetzt. Es entstand ein weisser amorpher Niederschlag, welcher mit Schwefelwasserstoff zersetzt wurde.

Die vom Schwefelblei abfiltrierte Flüssigkeit reagierte stark sauer und lieferte nach dem Eindampfen Krystalle, welche durch ihre Form und den bei 183° C. liegenden Schmelzpunkt als unveränderte Diphenylaminaethylidenphosphonsäure erkannt wurden.

Die zurückgewonnene Säuremenge betrug an Gewicht etwas über die Hälfte von der angewandten Säure.

Nachweisbar war noch phosphorsaures Kalium und Diphenylamin, welch letzteres dem Braunstein-Niederschlag anhing und demselben durch Behandeln mit Alkohol entzogen werden konnte.

Es ergiebt sich aus dem Resultat dieses Versuches die schwere Oxydierbarkeit der Säure: Eine Thatsache, welche in Uebereinstimmung steht mit den Beobachtungen A. W. Hofmanns, und ferner die Unmöglichkeit, ohne Spaltung des Moleküls die Methylgruppe in demselben zur Carboxylgruppe zu oxydieren, wie es Michaelis gelang, aus der Diacetonphosphonsäure:

$$(CH_3)_2CH.CH.\overset{PO_3H_2}{\underset{COCH_3}{|}}$$

mittels Kaliumpermanganat eine Phosphoncarbonsäure

$$C_3H_6\overset{COOH}{\underset{PO_3H_2}{|}}$$

zu erhalten.

Salze der Diphenylamin-aethyliden-phosphonsäure.

Als zweibasische Säure bildet die Diphenylaminaethylidenphosphonsäure mit Metallen 2 Reihen von Salzen.

Die neutralen Alkalisalze sind in Wasser sehr leicht löslich: Ihre Lösungen bläuen roten Lackmus.

Alle übrigen neutralen Salze sind in Wasser unlöslich mit Ausnahme des Baryum-Salzes, welches sich in heissem Wasser etwas löst.

Die sauren Salze sind in Wasser leichter löslich, als die entsprechenden neutralen. Sie schmelzen über 100° C. unter teilweiser Zersetzung zu einer glasartigen Masse.

Neutrales Kaliumsalz:

Dargestellt wurde dasselbe durch Neutralisieren der Säure mit der genau äquivalenten

Menge Kalihydrat. Auch durch Sättigen einer Säurelösung mit Kaliumcarbonat kann man es erhalten, da die Phoshphonsäure die Kohlensäure unter stürmischem Aufbrausen vertreibt.

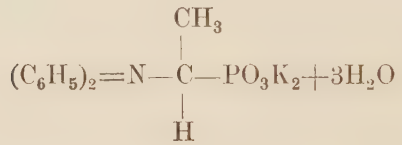
In Wasser ist es leicht, in Alkohol nicht löslich.

Die wässrige Lösung reagiert alkalisch. Es krystallisiert in farblosen, nadelförmigen Krystallen.

Krystallwasserbestimmung:

0,3920 gr. Substanz verloren, bei 125° C. längere Zeit erhitzt, 0,0511 gr. an Gewicht, welches einem Wassergehalt von 13,04 % entspricht.

Die Formel



verlangt: 13,26 % H_2O Gefunden wurde: 13,04 % H_2O.

Neutrales Natriumsalz:

Dieses Salz erhält man bei Einwirkung von Natriumamalgam auf die Diphenylaminchloraethenylphosphonsäure als weisse, seideglänzende Blättchen, welche von anhaftender Natronlauge durch Waschen mit 95 %igem Alkohol befreit und durch Umkrystallisieren gereinigt werden.

Das mehrfach umkrystallisierte Salz bildet farblose, rautenförmige Blättchen oder Tafeln.

In Wasser ist es leicht löslich, in Alkohol unlöslich.

Die wässrige Lösung reagiert alkalisch.

Krystallwasserbestimmung:

0,3829 gr. Substanz verloren nach mehrstündigem Erhitzen bei 120° C. 0,0856 gr. an Gewicht, was einem Wassergehalte von 22,35 % entsprechen würde.

Für die Formel $Na_2PO_3C_{14}H_{14}N+5H_2O$

werden berechnet:	Gefunden wurden:
21,9 % H_2O	22,35 % H_2O.

Saures Natriumsalz:

Versetzt man die Lösung des neutralen Natriumsalzes mit ebensoviel Säure, als zu seiner Darstellung angewendet war, so löst sich diese mit grosser Leichtigkeit und beim langsamen Verdunsten der Flüssigkeit scheidet sich das saure diphenylamin-aethyliden-phosphonsaure Natrium in weissen, warzenförmigen, schwammigen amorphen Aggregaten aus.

Beim Erhitzen im Trockenschrank verliert es bei 110° C. noch nichts an Gewicht. Bei 120° C. schmilzt es unter Braunfärbung zu einer glasartigen Masse.

In Wasser ist es sehr leicht, in Alkohol etwas schwerer löslich.

Die wässrige Lösung reagiert sauer.

Neutrales Ammoniumsalz:

Versetzt man die Lösung der Säure mit verdünntem wässrigem Ammoniak, so verwandelt sich im Momente der Sättigung die saure Reaktion sofort in eine stark alkalische.

Dampft man dann etwas ein und lässt freiwillig weiter verdunsten, so krystallisiert das Ammoniumsalz in weissen, warzenförmigen Massen aus, die sich unter der Lupe als aus feinen Nädelchen bestehend erweisen.

In Wasser ist es leicht, in Alkohol unlöslich.

Beim Erhitzen im Trockenschrank bleibt es bei 120° C. unverändert und verliert nichts an Gewicht; es krystallisiert also wasserfrei.

Bei weiterem Erhitzen bleibt es unverändert, bis es bei ca. 230° C. schmilzt unter Auftreten von Diphenylamin-Dämpfen und unter Entwicklung von Ammoniakgeruch.

Neutrales Baryumsalz:

Versetzt man die Lösung des Natriumsalzes mit Chlorbaryum, so fällt das Baryumsalz als körniger Niederschlag aus, der in kaltem Wasser fast unlöslich ist, von kochendem dagegen in geringer Menge aufgenommen wird. Aus dieser Lösung scheidet es sich in weissen, seideglänzenden Nadeln aus.

Krystallwasserbestimmung:

0,3799 gr. Substanz verloren nach langem Erhitzen bei 160° C. 0,0867 gr. an Gewicht, was einem Wassergehalte von 23,00 % entspricht.

Baryumbestimmung:

0,3698 gr. Substanz ergaben $BaSO_4$ 0,1608 gr. entsprechend 0,09455 gr. Ba = 25,57 %.

Für die Formel $BaPO_3C_{14}H_{14}N+7H_2O$ werden Berechnet:	Gefunden wurden:
25,46 % Ba	25,57 % Ba
23,4 % H_2O	23,0 % H_2O.

Bemerkenswert ist die Eigenschaft des Baryumsalzes, das Krystallwasser sehr hartnäckig zurückzuhalten. Es musste mehrere Tage hindurch auf 160° C. erhitzt werden, um das Wasser vollständig auszutreiben.

Saures Baryumsalz:

Trägt man in die heisse Lösung der Diphenylaminaethylidenphosphonsäure die molekulare Menge des Baryumsalzes ein, so löst sich letzteres allmählich. Nach dem Eindampfen krystallisiert das saure Baryumsalz in weissen, seideglänzenden, warzenförmigen Aggregaten aus, welche sich unter

dem Mikroskop als aus feinen Blättchen bestehend erweisen.

Es ist in Wasser ziemlich leicht löslich und diese Lösung reagiert sauer.

Bei einer Baryumbestimmung lieferten 0,3539 gr. Substanz 0,0981 gr. $BaSO_4$ entsprechend 0,05768 gr. = 16,3 % Ba.

Würde dasselbe wie das neutrale Salz mit 7 mol. H_2O krystallisieren, so enthielte es theoretisch 16,8 % Ba.

Eine Krystallwasserbestimmung konnte jedoch nicht gemacht werden, da das Salz über 100° C. unter teilweiser Zersetzung schmilzt.

Silbersalz:

Dieses Salz wurde dargestellt aus reinem Natriumsalz durch Versetzen seiner wässrigen Lösung mit Silbernitrat. Es fällt als amorpher Niederschlag aus und bildet getrocknet, ein zartes weisses Pulver. In Wasser ist es unlöslich.

Silberbestimmung:

Zum Zwecke der Silberbestimmung wurde das Salz in verdünnter Salpetersäure gelöst und das Silber mit Salzsäure gefällt.

0,3312 gr. Substanz ergaben 0,1976 gr. AgCl, entsprechend 0,1413 gr. Ag = 42,66 % Ag.

Für die Formel $Ag_2PO_3C_{14}H_{14}N+1H_2O$

wird berechnet:	Gefunden wurde:
42,43 % Ag	42,66 % Ag.

Erhitzt man das Salz im Trockenschrank über 100° C., so zersetzt es sich unter Braunfärbung, so dass eine directe Krystallwasserbestimmung nicht gemacht werden konnte.

Das Calcium-Salz, erhalten durch doppelte Umsetzung, fällt als gallertartige Masse aus und bildet nach dem Trocknen ein weisses, in Wasser unlösliches Pulver.

Das Kupfersalz, ebenfalls durch doppelte Umsetzung aus dem Natriumsalz erhalten, bildet ein zartes, blassblaues, in Wasser unlösliches Pulver.

Das Bleisalz bildet ein weisses Pulver und ist in Wasser ebenfalls unlöslich.

Als ein Doppelsalz wurde dargestellt das Ammon-Magnesiasalz. Zahlreiche Proben zeigten, dass dieses Salz immer unlöslich ist, wie auch die Mengenverhältnisse der in Betracht kommenden Substanzen abgeändert wurden.

Es fällt beim Versetzen der Lösung des Ammonium-Salzes mit Magnesiagemisch als weisser Niederschlag aus und bildet getrocknet, ein zartes, weisses Pulver.

Versuche zur Darstellung des Chlorides und Amides der Phosphonsäure.

Aus der Analogie, welche die Phosphonsäuren mit den Sulfonsäuren zeigen, sollte man erwarten, dass sich durch Behandeln des Natriumsalzes mit Phosphorpentachlorid das Phosphonchlorid und aus diesem mittels Ammoniak das Phosphonamid darstellen liesse.

Wie es mir jedoch nach den Resultaten meiner Versuche scheinen will, treten diese Umsetzungen bei der Diphenylaminaethylidenphosphonsäure **nicht** glatt ein.

Reibt man das entwässerte Natriumsalz mit 2 Molekülen Phosphorpentachlorid zusammen, so tritt nur oberflächliche Reaktion ein: Das Natriumsalz ballt sich fest zusammen und Phosphorpentachlorid wirkt nicht weiter ein.

Auch das Ammoniumsalz erweist sich nicht als geeigneter zu dieser Reaktion.

Erwärmt man aber das Gemenge von 1 Mol. Natriumsalz und 2 Mol. Phosphorpentachlorid, so tritt gleichmässige Reaktion ein. Bei ca. 60° C. verflüssigt sich die Masse zu einer bräunlichgelben Flüssigkeit und stösst fortwährend Salzsäuredämpfe aus.

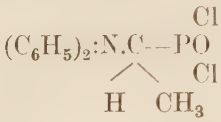
Diese Salzsäureentwicklung war nie zu vermeiden, selbst bei Anwendung der grössten Sorgfalt alle Feuchtigkeit auszuschliessen.

Erhitzt man, nachdem alles gelöst ist, im Oelbade längere Zeit auf 120° C. und unter fortwährendem Durchleiten von trockener Luft, um alles Phosphoroxychlorid auszutreiben, nimmt dann den Rückstand mit Chloroform auf und filtriert vom ausgeschiedenen Chlornatrium ab, so hinterbleibt nach dem Verdunsten des Chloroform eine eigentümlich riechende, braun gefärbte, harzartige Masse, welche in Berührung mit der Luft Salzsäure entwickelt, und welche auf keine Weise zum Erstarren oder zum Abscheiden von Krystallen gebracht werden konnte.

Behandelt man dieselbe mit wässrigen Lösungsmitteln, so löst sie sich teilweise auf und aus der Lösung scheiden sich Krystalle der Diphenylaminaethylidenphosphonsäure aus.

Zwei mit dem Reaktionsprodukt angestellte Chlorbestimmungen ergaben einen bedeutenden Mindergehalt an Chlor, verglichen mit der Zusam-

mensetzung eines Dichlorides von folgender Struktur, wie es eigentlich zu erwarten war:



Behandelt man die freie Säure mit Phosphorpentachlorid, so beginnt schon bei gewöhnlicher Temperatur eine starke Salzsäureentwicklung.

Bei schwachem Erwärmen verflüssigt sich auch hier bald die Reaktionsmasse und nimmt eine bräunlich gelbe Farbe an. Um das gebildete Phosphoroxychlorid zu verjagen, wurde im Oelbade auf 120° C. erhitzt und längere Zeit ein Strom trockener Luft durchgeleitet. Die Reaktionsmasse wurde dann mit Chloroform aufgenommen und hinterblieb nach dem Verdunsten desselben wiederum eine hell oder dunkler braun gefärbte harzartige Masse von denselben Eigenschaften wie die aus dem Natriumsalz erhaltene.

Die Analyse ergab auch hier einen Mindergehalt an Chlor.

Da keine Analyse einen solchen Chlorgehalt ergab, dass bei Annahme des Vorhandenseins geringer Verunreinigungen dieselbe hätte als befriedigend angesehen werden können, sondern sich immer eine allzugrosse Differenz zwischen Analyse und Theorie ergab, so scheint es, dass entweder die Umsetzung der Diphenylaminaethylidenphos-

phonsäure sowohl, wie ihres Natriumsalzes mit Phosphorpentachlorid keine glatte ist, oder dass das entstandene Dichlorid von allzugrosser Unbeständigkeit ist: und namentlich mit der letzteren Auffassung würde auch die Salzsäureabgabe übereinstimmen.

Es müsste dann aber im letzteren Fall bei sofortigem Einleiten von Ammoniak in die mit Chloroform aufgenommene Reaktionsmasse sich ein Phosphonamid bilden, von dem sich bei der im allgemeinen grösseren Beständigkeit der Amide, den Chloriden gegenüber, erhoffen liesse, dass es eher in analysierbarem Zustande abgeschieden werden könnte.

Der Versuch wurde so ausgeführt, dass Ammoniakgas, welches durch Ueberleiten über Aetzkali vollständig getrocknet war, in die Chloroformlösung der bei der Einwirkung von Phosphorsuperchlorid erhaltenen Reaktionsmasse eingeleitet wurde.

Es schied sich dabei viel Salmiak aus und beim Verdunsten der filtrierten Lösung hinterblieb eine dickflüssige, hellbraune Masse, die nicht erstarrte.

Versetzt man nun die Chloroformlösung mit viel absolutem Aether, so scheidet sich ein Körper in schönen weissen Flocken ab. Dieselben haben jedoch die Eigenschaft, sich schon unter Aether wieder bald zusammenzuballen zu einer hell gefärbten Schmiere.

An die Luft gebracht bilden die weissen Flocken fast augenblicklich eine Schmiere.

Durch Aufbewahren im Vacuum über Schwefelsäure wird der Körper bald fest, an der Luft zerfliesst er jedoch alsbald wieder.

Eine volumetrische Stickstoffbestimmung ergab weniger Stickstoff, als das theoretisch zu erwartende Diamid

$$C_{14}H_{14}NPO(NH_2)_2$$

verlangen würde und es scheint mir daher, dass bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid sekundäre Reaktionen eintreten, so dass das Endprodukt der Ammoniakeinwirkung kein reines Diamid sein kann.

Einwirkung von Brom auf das Natriumsalz der Diphenylamin-aethyliden-Phosphonsäure.

Tropft man Brom zu einer Lösung des Natriumsalzes, so wird dasselbe von letzterer in ziemlicher Menge absorbiert. Doch ist es nötig, dabei tüchtig durchzuschütteln, da sich sonst am Boden des Gefässes körnige Massen absetzen, die Brom eingeschlossen enthalten.

Fährt man mit dem Zutropfen und Durchschütteln fort, bis kein Brom mehr aufgenommen wird, wobei man zuletzt das Gefäss immer einige Zeit stehen lassen muss, so scheiden sich Flocken ab, die sich bei längerem Stehen zu einer zähflüssigen, bald fest werdenden Masse zusammenballen.

Durch Abgiessen wird die überstehende Flüssigkeit von dem gebildeten Bromprodukt getrennt und dieses in Alkohol gelöst.

Beim Verdunsten dieser alkoholischen Lösung

scheidet es sich als weisse krystallinische Kruste ab und wird durch wiederholte Umkrystallisation gereinigt. Das gereinigte Präparat besitzt dann den Schmelzpunkt 190—191 ° C. (uncorr.) In heissem Wasser ist es in ganz geringer Menge löslich, in kaltem unlöslich.

Brombestimmung:

0,3029 gr. Substanz ergaben 0,2358 gr. AgBr, entsprechend 0,10034 gr. Br. = 33,12 %.

Bei einer Substitution von Brom im diphenylaminaethylidenphosphonsauren Natrium sind a priori zwei Fälle möglich, insofern das Brom in den fetten Rest oder in den Diphenylaminrest eintreten kann. Da ich schon früher die Zersetzlichkeit meines Natriumsalzes durch alkoholisches Kali in Diphenylamin und phosphorsaures Natrium bemerkte, so lag der Gedanke nahe, diese Reaktion dazu zu benützen, um in dem gebromten Produkt die Stellung des eingetretenen Broms nachzuweisen.

Wäre das Brom in den fetten Rest getreten, so müsste beim Behandeln des bromierten Natriumsalzes mit alkoholischem Kali reines Diphenylamin, andernfalls aber ein bromiertes Diphenylamin regeneriert werden können.

Der Versuch wird einfach in der Weise ausgeführt, dass eine geringe Quantität des Körpers

mit konzentrierter alkoholischer Kalilauge mehrere Stunden hindurch am Rückflusskühler gekocht wird. Darnach wird die Flüssigkeit in Wasser gegossen und dabei scheidet sich dann ein weisser Körper aus, welchen man von der wässrigen Flüssigkeit trennt und aus Alkohol umkrystallisiert.

Auf diese Weise erhielt ich farblose, prismenartige Krystalle, welche bei 106—107 ° C. schmelzen. Sie enthalten Brom und erweisen sich leicht als ein Diphenylaminderivat, da sie mit Kalk geglüht, Dämpfe entwickeln, die den charakteristischen Geruch der Diphenylamindämpfe zeigen.

Bromierte Diphenylamine sind mehere dargestellt, darunter von Lellmann ein Bibromdiphenylamin, welches nach Schmelzpunkt (107 ° C.) und Krystallform vollständig mit dem von mir durch Zersetzung meines Bromproduktes erhaltenen bromierten Diphenylamin übereinstimmt, so dass es als sicher erscheint, dass das bromierte Natriumsalz ein zweifach bromiertes ist.

Berechnet man den Bromgehalt für das bibromdiphenylaminaethylidenphosphonsaure Natrium, so ergiebt sich gegenüber der oben angeführten Analyse:

Gefunden:	Berechnet:
33,12 % Br	33,40 % Br.

Durch diese Analyse erachte ich es daher für bewiesen, dass beim Bromieren des diphenylaminaethylidenphosphonsauren Natrium 2 Bromatome eintreten und zwar beide in den Diphenylaminrest, so dass das Natriumsalz einer Bibromdiphenylaminaethylidenphosphonsäure gebildet wird.

Einwirkung von Brom auf die Diphenylamin-aethyliden-Phosphonsäure.

In Anbetracht der bei den vorstehend beschriebenen Versuchen erhaltenen Resultate musste es interessant erscheinen, auch die Einwirkung von Brom auf die freie Säure zu studieren.

Der Versuch wurde in derselben Weise, wie beim Natriumsalz beschrieben ausgeführt, unter Einhaltung derselben Vorsichtsmassregeln.

Es resultierte auch hier ein zähflüssiger, bald erstarrender Körper, welcher in Wasser kaum löslich ist. Diese Lösung reagiert stark sauer.

Um die Stellung der Bromatome in diesem Produkt nachzuweisen, wurde dasselbe, wie das aus dem Natriumsalze erhaltene Bromierungsprodukt mit alkoholischem Kali am Rückflusskühler gekocht und die resultierende Lösung in Wasser gegossen. Eine hierbei in weissen Flocken ausfallende Substanz lieferte nach dem Umkrystallisieren

ebenfalls prismenartige Krystalle vom Schmelzpunkt 106 bis 107 ° C., welche somit auch als Bibromdiphenylamin anzusprechen sind.

Brombestimmung:

0,5850 gr. des Bromierungsproduktes der Säure ergaben 0,5009 gr. AgBr, entsprechend 0,21315 gr. = 36,44 % Br.

Berechnet für $(C_6H_4Br)_2N.C_2H_4PO_3H_2$:	Gefunden:
36,78 % Br	36,44 % Br.

Es ergiebt sich somit aus dieser Analyse, sowie den oben angeführten Eigenschaften der Zersetzungsprodukte, dass das Bromierungsprodukt der Säure eine Bibromdiphenylaminaethylidenphosphonsäure ist, in welcher die zwei Bromatome in den beiden Phenylresten des Diphenylamin je in Para-Stellung zum Stickstoff stehen, wenigstens in derselben Stellung, welche die Bromatome beim direkten Bromieren des Diphenylamin einnehmen, so dass das Stickstoffatom in diesem Falle genau ebenso orientierend wirkt wie im freien Diphenylamin.

Nitrierung der Diphenylamin-aethyliden-phosphonsäure.

Ebenso wie die von Claus und Michel entdeckte Diphenylamin-chloraethenyl-phosphonsäure sich in rauchender Salpetersäure unter Gelbfärbung löst, so löst sich auch die Diphenylamin-aethyliden-phosphonsäure unter Entwickelung rotbrauner Dämpfe in derselben.

Die Nitrierung wurde in einem Kolben mit Rückflusskühler ausgeführt, indem die Säure mit rauchender Salpetersäure übergossen und das erhaltene Gemisch auf dem Wasserbade erwärmt wurde. Gelindes Erwärmen genügte, um Lösung zu erzielen und dann wurde diese Lösung noch einige Zeit hindurch zum Kochen erhitzt.

Nach dem Erkalten wurde die Reaktionsflüssigkeit in Wasser gegossen, wobei gelbe Flocken ausfielen, welche abfiltriert und ausgewaschen wurden.

Dieselben bilden getrocknet ein zartes, canariengelbes Pulver, welches sich in Alkohol, Aether, Chloroform und Aceton löst, ohne sich jedoch daraus in Krystallen abzuscheiden, so dass ich genötigt war es durch Lösen in conz. Schwefelsäure und Ausfällen aus dieser Lösung mit Wasser zu reinigen.

In Wasser löst sich die Verbindung nur äusserst wenig: in Petrolaether ist sie unlöslich.

In Eisessig löst sie sich dagegen leicht und krystallisiert daraus in gelben Nadeln, die einen Schmelzpunkt von 187° C. (uncorr.) zeigen und bei stärkerem Erhitzen unter explosionsartigem Aufpuffen mit schwacher Flamme verbrennen.

Von Kali wird die Verbindung mit intensiv dunkelroter Farbe gelöst und charakterisiert sie sich dadurch und auch durch die übrigen Eigenschaften als Tetranitrodiphenylamin, welches schon von Gnehm und Wyss dargestellt wurde und welches auch Claus und Gerr bei Nitrierung der Diphenylaminchloraethenylphosphonsäure erhielten, so dass sich also das Resultat ergiebt, dass die Diphenylaminaethylidenphosphonsäure sich bei Nitrierung genau ebenso verhält wie die Diphenylaminchloraethenylphosphonsäure.

Krystallographische Notiz über das Acetyldiphenylamin.

Der Güte des Herrn Privatdozenten Dr. Beckenkamp verdanke ich die krystallographische Untersuchung dieser Substanz. Herr Dr. Beckenkamp wird an anderem Orte eine ausführliche Beschreibung veröffentlichen, und soll daher hier nur folgende Notiz gegeben werden:

Krystallsystem: Rhombisch.

Achsenverhältnis: a : b : c = 0,7836 : 1 : 2,1943.

Beobachtete Formen:

$$a = \{100\}\ \infty\ \bar{P}\ \infty$$
$$c = \{001\}\ 0\ P$$
$$p = \{110\}\ \infty\ P$$
$$q = \{011\}\ \breve{P}\ \infty$$

	Gemessen:	Berechnet:
(100) : (110)	*38°5′	—
(001) : (011)	*65°30′	—
(110) : (011)	55°51′	55°50′.

Ich fühle mich verpflichtet, Herrn Dr. Beckenkamp auch an dieser Stelle meinen besten Dank für die Untersuchung auszusprechen.

Vorliegende Arbeit wurde im Freiburger Universitätslaboratorium auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Prof. Dr. A. Claus ausgeführt.

Es sei mir auch an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. A. Claus, sowie Herrn Prof. Dr. Willgerodt für die mir bei meinen Untersuchungen in freundlichster Weise zu Theil gewordene Unterstützung meinen herzlichsten und verbindlichsten Dank auszusprechen. Ebenso erlaube ich mir, Herrn Privatdozent Dr. Elbs für seinen mir des öftern gewährten Rat bestens zu danken.

Freiburg i. B., im Juli 1887.

ERNST BURSCHELL.

Freiburg i. B.
Buchdruckerei von Chr. Ströcker.
1887.